

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 532 151

②1 N° d'enregistrement national :

83 13597

⑤1 Int Cl³ : A 01 N 25/02, 33/18, 47/30.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23 août 1983.

③0 Priorité CH, 25 août 1982, n° 5044/82-9.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SINTAGRO S.A.* — CH.

⑦2 Inventeur(s) : *Willy Lüthy.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *Regimbeau, Corre, Martin, Schimpf,
Warcoin et Ahner.*

⑤4 Composition liquide stable à activité herbicide et procédé pour sa préparation.

⑤7 Composition liquide stable à activité herbicide.

Cette composition consiste en une combinaison d'un herbi-
cide du type 2,6-dinitraniline et d'un herbicide du type N-aryl-
N'-alcoxy-urée et se caractérise en ce que le solvant consiste,
en partie au moins, en une cétone alipathique insaturée, par
exemple l'oxyde de mésityle, éventuellement diluée par des
hydrocarbures aromatiques. La composition peut contenir en
outre des agents tensio-actifs anioniques ou non ioniques.

FR 2 532 151 - A1

D

L'invention concerne des compositions liquides possédant une activité herbicide, en particulier des concentrés liquides pour émulsions consistant en un mélange de substances actives herbicides, ainsi qu'un procédé
5 pour leur préparation.

On sait que dans la lutte contre les mauvaises herbes existantes dans les cultures agricoles, l'utilisation d'une seule substance active herbicide a fréquemment des effets insuffisants sur le grand nombre des mauvaises
10 herbes. Par suite, pour parvenir à un champ d'activité étendu, on utilise habituellement des mélanges consistant en deux ou plusieurs substances actives herbicides. Un tel mélange, particulièrement intéressant et qui est utilisé dans la pratique, consiste en une combinaison de
15 dérivés substitués de la 2,6-dinitraniline et de dérivés de N-aryl-N'-alcoxy-urées herbicides actifs.

Toutefois, les propriétés physiques de ces deux composants compliquent fréquemment la préparation de poudres pour bouillies, mouillables, ou de compositions fluides, de sorte que les deux composants doivent
20 être appliqués séparément ou que le mélange doit être fait immédiatement avant l'application dans un réservoir de mélange, par exemple en utilisant un des composants sous forme d'une poudre pour bouillies et l'autre composant sous forme d'un concentré pour émulsions. Mais
25 dans ce cas, des variations de concentration résultant des vitesses de déposition différentes des composants actifs peuvent conduire à des dégâts considérables dans les cultures. En outre, les deux modes d'application décrits demandent de la main d'oeuvre et sont peu économiques. On a également décrit dans la littérature technique des procédés de préparation de concentrés
30 pour émulsions qu'on dilue à l'eau avant l'application et qui permettent un dosage uniforme des composants actifs.

35 Tous ces procédés ont toutefois un inconvénient : ils

exigent l'utilisation de solvants relativement coûteux en fortes proportions et qui possèdent en outre des propriétés phytotoxiques qui peuvent avoir des conséquences graves sur les végétaux utiles en raison des concentrations relativement fortes.

La présente invention vise à remplacer les solvants utilisés antérieurement, en particulier les cétones cycliques comme la cyclohexanone et la 3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-one (isophorone) par des solvants plus actifs, moins dangereux par leur phytotoxicité et en particulier plus avantageux économiquement.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints en utilisant comme solvants des cétones aliphatiques insaturées. La 4-méthyl-3-pentène-2-one (oxyde de mésityle) en particulier répond de manière idéale aux exigences posées.

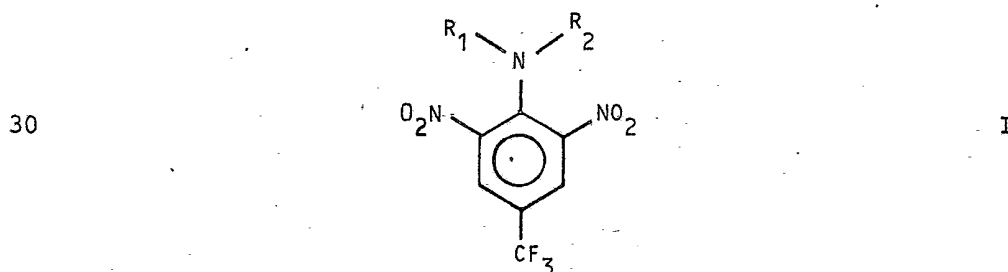
Les excellentes propriétés solvantes des cétones aliphatiques insaturées permettent leur utilisation en mélange avec des solvants classiques à bon marché, par exemple avec les hydrocarbures aromatiques, en proportions beaucoup plus basses qu'avec les solvants décrits dans la littérature technique pour le même but. En outre, l'oxyde de mésityle par exemple peut être obtenu dans le commerce à des conditions plus avantageuses que les cétones alicycliques utilisées antérieurement.

L'invention a donc en premier lieu pour objet des compositions liquides stables à activité herbicide consistant en une combinaison d'un dérivé de la 2,6-dinitraniline à activité herbicide et d'un dérivé de N-aryl-N'-alcoxy-urée à activité herbicide, cette composition se caractérisant en ce qu'elle contient en tant que solvant une cétone aliphatique insaturée.

Parmi les cétones aliphatiques insaturées, on citera en premier lieu la 4-méthyl-3-pentène-2-one (oxyde de mésityle). Parmi les autres cétones aliphatiques insaturées utilisables, on citera la 3-butène-2-one, la
 5 3-pentène-2-one, la 5-méthyl-4-hexène-2-one, la 4-méthyl-3-hexène-2-one, la 6-méthyl-5-heptène-2-one, la 5-éthyl-4-heptène-3-one.

Ces cétones aliphatiques insaturées peuvent être utilisées comme unique solvant dans les compositions
 10 herbicides. Mais en raison de leurs excellentes propriétés solvantes, on peut les diluer, sans faire précipiter les substances herbicides, par d'autres solvants connus, en particulier des hydrocarbures aromatiques tels que les alkylbenzènes, surtout l'o-xylène ou les mélanges de xy-
 15 lènes isomères ou encore le toluène et les benzènes halogénés et alkylbenzènes halogénés et leurs mélanges. Selon la combinaison de substances actives, la proportion des cétones aliphatiques insaturées peut être réduite jusqu'à 5% de la concentration totale en solvant, c'est-
 20 à-dire que la cétone aliphatique insaturée servant de solvant peut être diluée par des hydrocarbures aromatiques jusqu'à un rapport de 5:95.

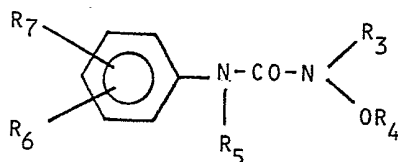
Les compositions selon l'invention contiennent en tant que composants herbicides actifs au moins
 25 un composé consistant en une 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-aniline de formule I :



35 dans laquelle R_1 et R_2 représentent l'hydrogène,

un groupe alkyle en C_1-C_6 ou alcényle en C_2-C_6 , et une N-aryl-N'-alcoxy-urée de formule II :

5



II

- 10 dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcényle en C_1-C_4 , R_4 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_5 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxyalkyle en C_3-C_4 et R_6 et R_7 repré-
- 15 sentent des atomes d'hydrogène, des atomes d'halogènes ou des groupes alcoxy, halogénoalcoxy, alkylthio ou alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes alcényles en C_2-C_4 .

Ces deux composants actifs peuvent être combinés dans des limites étendues. On respecte de

20 préférence des proportions de mélange de 1:10 à 10:1, plus spécialement de 4:1 à 1:4. Les 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-anilines de formule I sont des composés herbicides connus. Comme exemples de composés particu-

25 liers répondant à la formule I, on peut citer les suivants :

- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-diisobutyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-butyl-N-éthyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-(2-méthyléthyl)-aniline
- 30 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-(2-méthylallyl)-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-di-sec.-butyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-méthyl-N-n-butyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-méthyl-N-n-amyl-aniline
- 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-n-propyl-aniline
- 35 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-propyl-aniline

4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-diméthyl-aniline
 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-allyl-N-méthyl-aniline
 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-diallyl-aniline.

- Comme exemples d'urées particulières répondant à la formule II, on citera les suivantes :
- 5 N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(2-méthyl-4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 10 N-(4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-éthyl-urée
 N-phényl-N'-méthoxy-N'-éthyl-urée
 N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-isopropyl-urée
 N-(4-bromophényl)-N'-méthoxy-N'-n-butyl-urée
 N-(4-méthoxyphényl)-N-méthoxy-N'-allyl-urée
 15 N-(4-méthylphényl)-N'-isopropoxy-N'-méthyl-urée
 N-(3-chloro-4-éthoxyphényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(3-chloro-4-méthylthiophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(4-allylphényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(4-allyloxyphényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 20 N-(4-chlorophényl)-N,N'-diméthyl-N'-méthoxy-urée
 N-(4-isopropylphényl)-N,N'-diéthyl-N'-méthoxy-urée
 N-(4-chlorophényl)-N-méthoxyéthyl-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
 N-(3-méthylthio-4-chlorophényl)-N-éthoxyéthyl-N'-méthoxy-N'-allyl-urée
 N-[3-chloro-4-(difluorochlorométhoxy)-phényl]-N'-méthoxy-N'-allyl-urée.

25 Pour préparer des compositions qui soient bien émulsionnables dans l'eau, on ajoute un ou plusieurs agents émulsionnants anioniques ou non-ioniques.

On peut utiliser par exemple les agents tensio-actifs du commerce suivants : les esters d'acides gras et de sorbitane polyoxyéthylénés comme le monolaurate, le monopalmitate, le monostéarate, le monooléate, le tristéarate et le trioléate de sorbitane polyoxyéthylénés, par exemple les produits du commerce Tween 20, valeur HLB 16 à 17, Tween 60, valeur HLB 14 à 19,
 30 Tween 80, valeur HLB 15, des éthers de polyglycols
 35

d'alkylphénols comme les nonyl- et isooctyl-phénylpoly-éthoxyéthanol, les alkylarylsulfonates comme les isopropylnaphtalène-sulfonates, les dodécylbenzène-sulfonates, etc.

5 Pour préparer les compositions, on dissout les composants herbicides actifs choisis dans la cétone aliphatique insaturée voulue, de préférence l'oxyde de mésityle, et en raison des excellentes propriétés sol-
vantes, on peut pratiquer une dilution à l'aide de sol-
10 vants classiques, en particulier des hydrocarbures aromatiques, de préférence l'o-xylène ou des mélanges isomères, dans des proportions relatives de 5 à 95% en poids. On peut ajouter aux mélanges des agents émulsionnants anioniques et/ou non-ioniques à des concen-
15 trations de 0,5 à 20%.

Pour l'application, le concentré pour émulsions est additionné d'eau : il se forme une émulsion aqueuse dans laquelle les substances actives sont réparties de manière homogène. La dilution à l'eau est effectuée en général au rapport de 1:100 à 1:800. Cette émulsion aqueuse a un effet herbicide à champ d'activité étendu. En général, les doses d'application sont de 1 à 10 kg/ha et de préférence de 3 à 5 kg/ha.

25 Les compositions herbicides sont pulvérisées à la surface du sol avant ou après la levée des mauvaises herbes. L'application est effectuée avant ou après la levée des végétaux cultivés qui ne subissent aucun dommage. Les compositions herbicides selon l'invention sont utilisées avantageusement dans les cultures suivantes :
30 céréales, pommes de terre, tomates, carottes, pois, luzerne, haricots, poivre entre autres.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcent
35 s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

On disperse 24,5 parties de 4-trifluorométhyl-
2,6-dinitro-N-éthyl-N-butyl-aniline et 12,25 parties de
N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée dans
5 40 parties d'o-xylène, on ajoute 6 parties d'esters
d'acides gras et de sorbitane polyoxyéthylénés (produit
du commerce Tween 20) et 3 parties d'un éther de poly-
glycol d'alkylphénol (Tinovetin NR-supra), on mélange
avec 7 parties de 4-méthyl-3-pentène-2-one (oxyde de
10 mésityle) et on complète à 100 parties en poids par de
1'o-xylène. On chauffe le mélange à 50-60°C jusqu'à
dissolution. Après refroidissement à température ambiante,
on filtre la solution pour en éliminer les impuretés
insolubles.

15

EXEMPLE 2

On disperse d'abord 15 parties de 4-trifluoro-
méthyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-(2-méthylallyl)-aniline et
10 parties de N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-
urée dans 40 parties d'un mélange de xylènes isomères
20 (bouillant de 160 à 175°C), on ajoute 5 parties de mono-
stéarate de sorbitane polyoxyéthyléné et 8 parties d'un
éther de polyglycol du nonylphénol, on mélange ensuite
avec 10 parties de 4-méthyl-3-pentène-2-one et on complète
à 100 parties par le mélange des xylènes isomères. Dans
25 ce cas également, on chauffe à 50-60°C pour dissoudre les
composants, on refroidit et on filtre.

EXEMPLE 3

On disperse 24 parties de 4-trifluorométhyl-
2,6-dinitro-N,N-dipropyl-aniline et 12 parties de
30 N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée dans
40 parties d'o-xylène, on ajoute 8 parties de mono-
stéarate de sorbitane polyoxyéthyléné et 3 parties
d'éther de polyglycol du nonylphénol, on mélange avec
12 parties de 4-méthyl-3-pentène-2-one et on complète

à 100 parties par de l'o-xylène. On chauffe le mélange à 50-60°C : les composants passent en solution. Après refroidissement à température ambiante, on filtre. On obtient un concentré pour émulsions qu'il suffit de diluer à l'eau avant application.

EXEMPLES 4 à 30

En opérant comme décrit dans les exemples 1 à 3, on a préparé les compositions identifiées dans le tableau ci-après. Les abréviations figurant dans ce tableau ont les significations suivantes :

Herbicide I : Il s'agit d'un dérivé de 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-aniline de formule générale I, dont la nature est la suivante :

- A : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-(2-méthyléthyl)aniline
- 15 B : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-diisobutyl-aniline
- C : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-di-sec.-butyl-aniline
- D : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-méthyl-N-n-butyl-aniline
- E : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-méthyl-N-n-amyl-aniline
- F : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-n-butyl-aniline
- 20 G : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-éthyl-N-n-propyl-aniline
- H : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-diméthyl-aniline
- I : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-sec.-butyl-aniline
- K : 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N-(3-hexyl)-aniline

Herbicide II : Il s'agit d'une N-aryl-N'-alcoxy-N'-alkyl-urée de formule générale II, dont la nature est indiquée ci-dessous :

- A : N-(4-chlorophényl)-N'-éthoxy-N'-méthyl-urée
- B : N-(2-méthyl-4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
- C : N-phényl-N'-méthoxy-N'-éthyl-urée
- 30 D : N-(4-méthoxyphényl)-N'-méthoxy-N'-alkyl-urée
- E : N-(3-chloro-4-éthoxyphényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
- F : N-(4-difluorochlorométhoxyphényl)-N-méthoxyméthyl-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée
- G : N-(3-alkyl-4-chlorophényl)-N'-méthoxy-N'-allyl-urée
- 35 H : N-(3-méthylthio-4-chlorophényl)-N-éthyl-N'-butoxy-N'-butyl-urée.

TABLEAU

Exem- ple No.	Herbicide		Agents émulsionnants		Solvant C %	Diluant : complément à 100 %	
	I %	II %	an %	nn M			
5	4	A 24	A 12	A 5	A 8	B 10	B
	5	B 29	B 7	B 4	B 10	B 10	F
	6	C 36	C 18	-	C 8	B 12	A
10	7	D 9	D 25	B 3	D 8	B 15	1
	8	E 8	E 26	B 3	A 8	B 20	-
	9	F 7	F 29	A 3	B 7	A 15	B
	10	G 32	G 25	A 4	C 8	B 26	B
	11	H 25	H 25	B 4	D 9	B 27	B
15	12	I 15	A 20	-	A 7	A 10	A
	13	K 20	B 16	A 4	B 6	B 20	A
	14	A 25	C 11	A 4	C 5	C 10	B
	15	B 24	D 12	B 4	D 5	A 10	A + B (1 : 1)
	16	C 20	E 15	B 4	A 5	B 15	A + B (1 : 3)
	17	D 15	F 10	A 3	B 6	B 10	A + B (2 : 1)
	18	E 12	G 18	A 3	C 6	B 17	A + B (1 : 4)
20	19	F 36	H 18	B 2	D 8	B 25	A
	20	G 18	A 18	B 3	A 6	C 12	A
	21	H 18	B 18	-	B 8	D 12	B
	22	I 24	E 12	A 4	C 5	B 15	B
25	23	K 25	D 15	B 3	D 6	B 30	-
	24	A 25	E 15	B 3	A 5	B 28	-
	25	B 24	F 12	A 3	B 4	B 20	D
	26	C 22	G 14	A 4	C 4	B 15	E + A (1 : 2)
	27	D 20	H 15	B 5	D 4	B 15	F
	28	E 24	A 12	B 3	A 5	B 20	F
30	29	F 30	B 8	A 3	B 6	B 15	c
	30	G 26	C 10	-	C 8	B 18	A + B (1 : 1)

Agents émulsionnants : an = agents tensio-actifs anioniques :

- A : isopropylnaphtalène-sulfonates
- B : dodécylbenzène-sulfonates

5 Agents émulsionnants nn = agents tensio-actifs non-ioniques :

- A : monolaurates de sorbitane polyoxyéthylénés
- B : monopalmitates de sorbitane polyoxyéthylénés
- C : monostéarates de sorbitane polyoxyéthylénés
- 10 D : iso-octyl-phénylpolyoxyéthanol
- E : octylcrésol éthoxylé

Solvant : cétone aliphatique insaturée :

- A : 3-butène-2-one
- B : 4-méthyl-3-pentène-2-one (oxyde de mésityle)
- 15 C : 6-méthyl-5-heptène-2-one
- D : 5-éthyl-4-heptène-3-one

Diluant :

- A : o-xylène
- B : mélange de xylènes isomères
- 20 C : toluène
- D : chlorobenzène
- E : 4-chlorotoluène
- F : mélanges industriels d'alkylbenzènes (produits du commerce Solvesso, Shellsol).

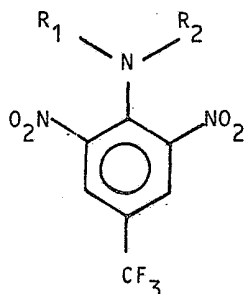
REVENDEICATIONS

1. Composition liquide stable à activité herbicide consistant en une combinaison d'un dérivé de 2,6-dinitraniline à activité herbicide et d'un dérivé de N-aryl-N'-alcoxy-urée à activité herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient en tant que solvant une cétone aliphatique insaturée.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en tant que solvant de l'oxyde de mésityle.

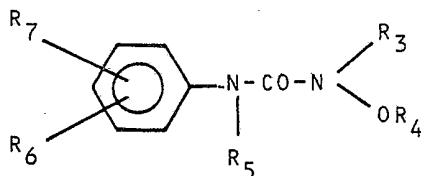
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la cétone aliphatique insaturée servant de solvant peut être diluée par des hydrocarbures aromatiques jusqu'à un rapport de 5:95.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient en tant que dérivé de 2,6-dinitraniline à activité herbicide, une 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-aniline de formule I :



I

dans laquelle R_1 et R_2 représentent l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou alcényle en C_2-C_6 , et en tant que dérivé de N-aryl-N'-alcoxy-urée à activité herbicide un composé de formule II :



II

dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcényle en C_2-C_4 , R_4 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_5 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxyalkyle en C_3-C_4 et R_6 et R_7 représentent des atomes d'hydrogène, des atomes d'halogènes ou des groupes alcoxy, halogénoalcoxy, alkylthio ou alkyles contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes alcényles en C_2-C_4 .

5
10 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient de la 4-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-aniline et de la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée.

15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient des agents émulsionnants anioniques et/ou non-ioniques.

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient de la 4-trifluorométhyl-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-aniline, de la N-(3,4-dichlorophényl)-N'-méthoxy-N'-méthyl-urée, un mélange d'agents émulsionnants anioniques et/ou non-ioniques, l'oxyde de mésityle en tant que solvant et un xylène en tant que diluant.

25 8. Procédé de préparation de la composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dissout un herbicide du type 2,6-dinitraniline et un herbicide du type N-aryl-N'-alcoxy-urée dans une cétone aliphatique insaturée.

30 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on dilue la cétone aliphatique insaturée servant de solvant par des hydrocarbures aromatiques à des proportions relatives cétone/hydrocarbure aromatique de 95:5 à 5:95.

35 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre des agents émulsionnants anioniques et/ou non-ioniques.